

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316188

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl. C04B 38/00  
 B01D 39/20  
 B01D 53/86  
 B01J 35/04

(21)Application number : 2000-129711

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

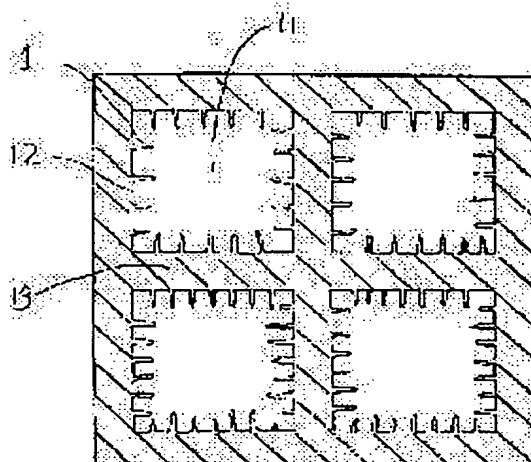
(22)Date of filing : 28.04.2000

(72)Inventor : SHINOHARA NOBUHIRO  
 MIYAGAWA NAOMICHI  
 ARAI KANJI

**(54) SILICON NITRIDE BASE POROUS COMPACT AND ITS MANUFACTURING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silicon nitride based porous compact whose contact area with fluid such as gas is increased and its manufacturing method.

**SOLUTION:** A mixture containing 100 parts metallic silicon whose mean grain diameter is 1-150  $\mu$ m and 0.2-45 parts of SiO<sub>2</sub> equivalent silicon oxide grain, is kneaded and extruded an extrusion compact having through holes 11 of 1-100 mm<sup>2</sup>. This extrusion compact is heat treated in an nitrogen atmosphere, while the columnar like crystals 1 are deposited from surfaces 12 of the through holes. Thereby the silicon nitride based porous compact is manufactured.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
 of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316188

(P2001-316188A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 4 8
53/86		B 0 1 J 35/04	3 0 1 N 4 G 0 1 9
B 0 1 J 35/04	3 0 1		3 0 1 P 4 G 0 6 9
		B 0 1 D 53/36	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-129711(P2000-129711)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 篠原 伸広

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 宮川 直通

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 荒井 完爾

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

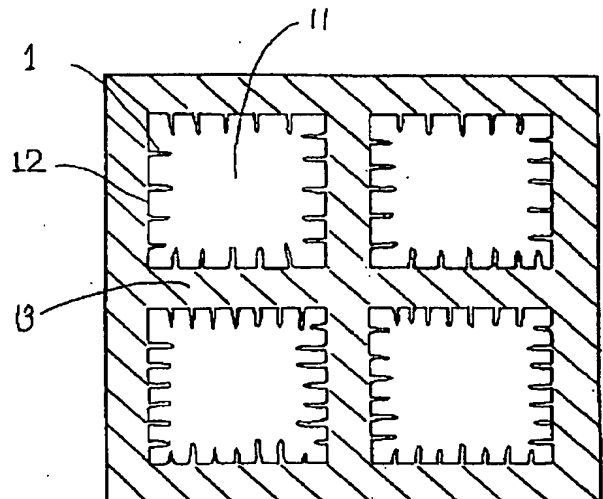
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素質多孔体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガス等の流体との接触面積を大きくした窒化ケイ素質多孔体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子直径が1～150 $\mu$ mの金属ケイ素粒子100部と、ケイ素酸化物粒子をSiO<sub>2</sub>に換算して0.2～45部含む混合物を混練し、貫通孔11の断面積が1～100mm<sup>2</sup>である押出成形体を押出成形後、該押出成形体を窒素中で熱処理して貫通孔の表面12から柱状結晶1が析出している窒化ケイ素質多孔体を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】概ね柱状体の外形を有し、かつ互いに平行な貫通孔を2個以上有する多孔体であって、該貫通孔の表面から概ね垂直方向に向けて柱状結晶が析出していることを特徴とする窒化ケイ素質多孔体。

【請求項2】前記柱状結晶が窒化ケイ素柱状結晶である請求項1記載の窒化ケイ素質多孔体。

【請求項3】平均粒子直径が1～150 $\mu$ mの金属ケイ素粒子100質量部と、ケイ素酸化物粒子をSiO<sub>2</sub>に換算して0.2～45質量部含む混合物であって前記金属ケイ素粒子と前記ケイ素酸化物粒子の含量が該混合物中80質量%以上である混合物に、成形助剤と水を加え混練して混練物を得、次に該混練物を金型を使用して押出成形し貫通孔1個あたりの断面積が1～100mm<sup>2</sup>である押出成形体を得、その後該押出成形体を窒素中で熱処理して金属ケイ素を窒化することを特徴とする請求項1記載の窒化ケイ素質多孔体の製造方法。

【請求項4】前記窒化ケイ素質多孔体がハニカム構造を有する請求項3記載の窒化ケイ素質多孔体の製造方法。

【請求項5】前記熱処理は、押出成形体を温度1200～1400℃の窒素雰囲気中で4～12時間保持する第1段の熱処理工程と、その後温度1500～1800℃の範囲で1～12時間保持する第2段の熱処理工程とを含む請求項3または4記載の窒化ケイ素質多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温排気ガス中に含まれる粉塵等や有害物質を除去するために好適な窒化ケイ素多孔体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車の排気ガス浄化触媒用担体、粉塵等を含む高温ガスの除塵用多孔体、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレート除去用多孔体等としてコーディエライト質ハニカム体が広く使用されている。しかし、材質面ではコーディエライトは耐熱衝撃性に優れるが、耐食性、耐熱性などの点で必ずしも充分ではないことから、耐食性、耐熱性、機械的強度に優れる窒化ケイ素が注目されている。

【0003】例えば、特開平6-256069には、窒化ケイ素粒子、粘土および酸化物からなる成形体を焼成して窒化ケイ素多孔体とする方法が提案されているが、窒化ケイ素粒子を出発原料とするため製造原価の点で問題があった。一方、特開平1-188479には、金属ケイ素粒子と窒化ケイ素粒子からなる混合粉体を出発原料とする成形体を熱処理して窒化ケイ素多孔体とする方法が提案されているが、窒化率が低いと金属ケイ素が多く残留し、窒化ケイ素の持つ優れた耐熱性、耐食性などを損なう問題がある。

【0004】また多孔体の構造面では、従来のハニカム

体などでは貫通孔（以下、セルという）のサイズには成形上などから限界があり、貫通孔を流路とするガス等の流体との接触面積を大きくした多孔体が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、貫通孔を流路とするガス等の流体との接触面積を大きくした窒化ケイ素質多孔体およびその製造方法の提供を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、概ね柱状体の外形を有し、かつ互いに平行な貫通孔を2個以上有する多孔体であって、該貫通孔の表面から概ね垂直方向に向けて柱状結晶が析出していることを特徴とする窒化ケイ素質多孔体を提供する。

【0007】さらに、平均粒子直径が1～150 $\mu$ mの金属ケイ素粒子100質量部と、ケイ素酸化物粒子をSiO<sub>2</sub>に換算して0.2～45質量部含む混合物であって前記金属ケイ素粒子と前記ケイ素酸化物粒子の含量が該混合物中80質量%以上である混合物に、成形助剤と水を加え混練して混練物を得、次に該混練物を金型を使用して押出成形し貫通孔1個あたりの断面積が1～100mm<sup>2</sup>である押出成形体を得、その後該押出成形体を窒素中で熱処理して金属ケイ素を窒化することを特徴とする上記の窒化ケイ素質多孔体の製造方法を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の窒化ケイ素質多孔体（以下、本多孔体という）は、概ね柱状体の外形を有し、かつ互いに平行な貫通孔を2個以上有する多孔体である。この多孔体の貫通孔の表面には、この表面に対して概ね垂直方向に向けて柱状結晶が析出している。

【0009】本発明において、柱状体としては、円柱体、楕円柱体または角柱体などがあげられる。また、本明細書において貫通孔とは押出成形によって形状が付与されるようなまっすぐに貫通した孔をいい、使用時に片端を市松模様状に目封じしたようなものも含む。本多孔体では、互いに平行な貫通孔を2個以上有する。このような多孔体の構造としては、ハニカム構造があげられる。貫通孔の個数は、多いほど多孔体の単位体積あたりの貫通孔の表面積が大きくなり、フィルタや触媒担体として好ましい。また、貫通孔は、通例、本多孔体をフィルタや触媒担体として使用する際にはガス等の流体の流路となる。

【0010】析出している柱状結晶の形態は、針状結晶、針状結晶が束になったような繊維状結晶など、柱状であればいずれの形態でも好ましい。柱状結晶の長手方向の長さが0.3mm以上であるとさらに好ましい。図1に本多孔体の模式図を示す。図1は4セルのハニカムの横断面図である。柱状結晶1は貫通孔11の表面12から概ね垂直方向に析出している。貫通孔11は、多孔質の壁13で区画されている。

【0011】本多孔体を得る製造方法（以下、本製造方

法という)では金属ケイ素粒子100質量部(以下、単に部と略す)とケイ素酸化物粒子を $\text{SiO}_2$ に換算して0.2~45部含む混合物を使用する。

【0012】本発明において、金属ケイ素粒子の平均粒子直径は1~150 $\mu\text{m}$ である。金属ケイ素粒子の平均粒子直径が1 $\mu\text{m}$ 未満であると、フィルタ機能に寄与しない閉気孔が数多く形成されたり、細孔直径が小さくなりすぎるために、フィルタ機能の低下や圧力損失の増加をもたらす。また、金属ケイ素粒子の平均粒子直径が150 $\mu\text{m}$ を超えると、焼結体内部に窒化されない金属ケイ素粒子が残留しフィルタ特性が低下する。金属ケイ素粒子の平均粒子直径が5~100 $\mu\text{m}$ であると成形の安定性、フィルタの機械的強度の点から好ましい。金属ケイ素粒子の純度は特に限定されないが、95質量%(以下、単に%と略す)以上の純度であると窒素中での窒化処理が促進されるため好ましい。

【0013】本発明においてケイ素酸化物粒子としては、一酸化ケイ素粒子や二酸化ケイ素粒子などのケイ素酸化物粒子の他に、 $\text{SiO}_2$ 成分を含む粒子などが使用できる。ケイ素酸化物粒子の平均粒子直径は10 $\mu\text{m}$ 以下であると好ましい。平均粒子直径が10 $\mu\text{m}$ を超えると熟処理中に $\text{SiO}_2$ 成分が未反応のまま残留することがあり、高温でガラス化するため変形の原因となったり、高温強度の低下をもたらすおそれがある。ケイ素酸化物粒子は、中実粒子だけでなく中空粒子であってもよい。ケイ素酸化物粒子が、球状の中空粒子であると得られる多孔体の気孔率をより大きくできるため好ましい。

【0014】ケイ素酸化物粒子の含有量としては、混合物中、金属ケイ素粒子100部に対して $\text{SiO}_2$ に換算して0.2~45部である。含有量が0.2部未満ではケイ素酸化物の量が少なく、貫通孔表面に充分な量の柱状結晶を析出させることができないからである。含有量が45部を超えるとケイ素酸化物の量が多すぎ、熟処理中に柱状結晶の形成に寄与しない未反応シリカが残留することがあり、焼結中の多孔体の変形の原因となったり、焼結後の多孔体の高温強度の低下をもたらすおそれがある。

【0015】本発明において、前記金属ケイ素粒子と前記ケイ素酸化物粒子の含量は、前記混合物中80%以上である。含量が80%未満であると乾燥や熟処理時の収縮が大きいため不適である。

【0016】本製造方法では、金属ケイ素粒子とケイ素酸化物粒子を含む混合物に成形助剤と水を加えて混練し混練物を得る。成形助剤としては、バインダー、可塑剤、分散剤、粘性調整剤、湿潤剤などが挙げられる。

【0017】成形助剤としては、具体的にはポリビニルアルコールまたはその変性物、でんぷんまたはその変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの各種有機

物質があげられ、単独でまたは2種以上混合して使用される。

【0018】成形助剤の配合割合としては、金属ケイ素粒子とケイ素酸化物粒子を含む混合物100%に対して外掛で10~40%の範囲が好ましい。この配合割合が10%未満では成形体を押出成形することが困難になり、一方40%を超えると成形助剤の量が多すぎ、多孔体の機械的強度が低下するおそれがある。

【0019】また、成形助剤とともに添加する水の配合割合は、金属ケイ素粒子とケイ素酸化物を含む混合物100%に対して5~30%の範囲が好ましい。この配合割合が5%未満では金属ケイ素粒子と中空粒子を含む組成物と有機成分とを均一に混合、混練することができず、一方30%を超えると、原料坯土の粘度が低下し、保形性不良など成形に支障をきたす。金属ケイ素粒子とケイ素酸化物粒子を含む混合物と成形助剤、水との混練には、リボンミキサーやヘンシェルミキサー、ニーダー等のセラミックス分野で通常使用される混練機などが使用できる。

【0020】本製造方法においては、金型を用いて上記で得られた混練物を押出成形する。金型としては、押出成形体の貫通孔1個あたりの断面積が1~100 $\text{mm}^2$ となる金型を使用する。本明細書において貫通孔1個あたりの断面積とは、例えば、ハニカム構造の場合には1セルに相当する部分の断面積である。

【0021】貫通孔1個あたりの断面積が1 $\text{mm}^2$ 未満であると金型製作や成形が難しくなる。また貫通孔1個あたりの断面積が100 $\text{mm}^2$ を超えると柱状結晶が析出しにくくなるうえ、多孔体の体積当りの貫通孔の表面積が小さくなるため、フィルタとして使用する場合に、多孔体を多く必要とし実用的でなくなる。流路がハニカム構造を有するものであると多孔体の体積当りの貫通孔の表面積を大きくできるため好ましい。

【0022】柱状結晶が析出するメカニズムの詳細は必ずしも明確ではないが以下のように考えられる。すなわち、混合物に含まれているケイ素酸化物粒子は、熟処理の過程でバインダー等の有機成分の分解によって形成された炭素成分と反応して一酸化ケイ素の気相を形成する。多孔体の流路内に生成した一酸化ケイ素の気相が残留炭素および窒素と反応して(還元-窒化反応)窒化ケイ素粒子を生成する。生成した窒化ケイ素粒子は、貫通孔の表面に形成された窒化ケイ素粒子を核として成長し、貫通孔の内側に向けて柱状結晶を形成するものと推定される。

【0023】本製造方法においては、上記の混練物を押出成形機を使用して押出成形する。押出成形機としては、セラミックス分野で使用される1軸押出機、2軸押出機などを適宜使用できる。

【0024】本製造方法において、押出成形体は窒素中で熟処理して金属ケイ素を窒化する。熟処理条件として

は押出成形体を窒素雰囲気中で、2段の熱処理とするのが好ましい。すなわち、第1段の熱処理は、金属ケイ素粒子の窒化に適した条件とする。第2段の熱処理は、生成した窒化ケイ素粒子間の結合を強化するとともに、ケイ素酸化物粒子が熱処理の過程で一酸化ケイ素の気相を形成し、多孔体の流路すなわち濾壁表面から流路内部に向けて柱状結晶が析出するのに適した条件とする。

【0025】第1段の熱処理条件としては、窒素雰囲気下で1200~1400℃の温度で4~12時間保持することが好ましい。温度が1200℃未満であると金属ケイ素の窒化が起こらず、一方温度が1400℃を超えると金属ケイ素の融点(1410℃)付近で金属ケイ素粒子が融解し、焼結体の形状を保持できないために好ましくない。また温度保持時間が4時間未満であると金属ケイ素粒子の窒化が不充分となり好ましくなく、また温度保持時間が12時間を超えると窒化反応がそれ以上ほとんど進行しなくなり、運転費用がかさむため好ましくない。

【0026】第2段の熱処理条件としては、窒素雰囲気下で1500~1800℃で1~12時間保持することが好ましい。温度が1500℃未満であると柱状結晶の析出が充分進行しないために好ましくなく、一方1800℃を超えると、窒化ケイ素粒子が分解するので好ましくない。また、温度保持時間が1時間未満であると粒子同士の結合が充分に進行しないために好ましくなく、一方12時間を超えると、特に高温では窒化ケイ素が分解しやすくなり好ましくない。なお、第1段の熱処理と第2段の熱処理は、中間で温度をいったん下げても、または温度を下げることなく連続で実施してもよい。

【0027】熱処理時の昇温速度は、成形体の大きさや形状、熱処理する個数等により適宜選択されるが、50~600℃/hであると窒化率、細孔径制御の点で好ましい。昇温過程であっても、第1段および第2段で規定する温度範囲にある場合は、その経過時間はそれぞれ第1段および第2段の保持時間に加えるものとする。また、窒素雰囲気とは、実質的に窒素のみを含み、酸素を含まない雰囲気というが、他の不活性気体を含んでいてもよい。窒素分圧は50kPa以上が好ましい。

【0028】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を示す。

【評価項目】

細孔特性：水銀ポロシメーター（ユアサアイオニクス社製、商品名：AUTOSCAN-33）で平均細孔直径、気孔率を測定した。

構造解析：X線回折装置（リガク社製、商品名：ガイガーフレックスRAD-IIA）を用いて結晶相の同定した。

形態観察：走査型電子顕微鏡（日本電子社製、商品名：JSM-T300）により柱状結晶の析出の有無を確認した。

【0029】【例1（実施例）】平均粒子直径50μmの金属ケイ素粒子（Si：97%、SiO<sub>2</sub>：2.1%）100部に対して、ケイ素酸化物粒子として平均粒子直径1μmのSiO<sub>2</sub>粒子を1部配合して混合物とし、さらに該混合物100%に外掛で10%のメチルセルロース、1%のグリセリンおよび10%のイオン交換水を加えてニーダーで充分混練して押出成形用坯土を作製した。得られた押出成形用坯土をハニカム体押出用金型を有する真空押出成形機により押出成形しハニカム成形体とした。

【0030】ハニカム成形体の外形は、直径50mm、長さ100mm、セル壁の厚さ0.25mmでセル数200セル/6.4516cm<sup>2</sup>である。1セルすなわち貫通孔1個あたりの断面積は約3.2mm<sup>2</sup>である。得られたハニカム成形体を乾燥した後に、電気炉中で窒素雰囲気下で室温から1300℃まで200℃/hで昇温し、1300℃で10時間保持した後、1750℃まで60℃/hで昇温し、1750℃で5時間保持して熱処理してハニカム焼結体を得た。

【0031】得られたハニカム焼結体は成形体の形状を維持しており、表面、内部ともにクラック等は観察されなかった。この焼結体の気孔率は22%、平均細孔直径は0.8μmであり、X線回折によりβ型の窒化ケイ素が同定された。さらにハニカム焼結体を切断し、セルとセルの間の隔壁を走査型電子顕微鏡により観察したところ、セル壁表面から概ね垂直方向に内側に向かって多くの柱状結晶が析出していることが確かめられた。柱状結晶の中には長手方向の長さが0.8mm以上あるものも観察された。

【0032】【例2（比較例）】例1において、ケイ素酸化物を配合せず、平均粒子直径50μmの金属ケイ素粒子（Si：97%、SiO<sub>2</sub>：2.1%）の代わりに平均粒子直径10μmの金属ケイ素粒子（Si：99.9%）に変更し、かつイオン交換水の量を10%の代わりに15%とした他は例1と同様にした。得られたハニカム焼結体について例1と同様に走査型電子顕微鏡により観察したところ、柱状結晶の析出は認められなかった。

【0033】【例3（実施例）】例1において、第1段の熱処理温度を1300℃の代わりに1400℃に変更し、第2段の熱処理をしない他は例1と同様にした。得られたハニカム焼結体についてX線回折により結晶相を同定したところ、α、β型の窒化ケイ素の他に若干の未反応シリコンと思われるピークが観察された。長手方向の長さが0.1mm程度の柱状結晶は観察されたが、0.3mmを超えるような柱状結晶は観察されなかった。

【0034】【例4（実施例）】例2で使用了平均粒子直径10μmの金属ケイ素粒子（Si：99.9%）100部に対して、平均粒子直径0.1μmのシリカ粒

子 ( $\text{SiO}_2$ : 99.9%) を 5.3 部配合して、ミキサーによって乾式混合した。この混合粉末 100% に対して外掛で、10% のメチルセルロース、1% のグリセリンおよび 20% のイオン交換水を加えてニーダーで充分混練して押出成形用坯土を作製した。得られた押出成形用坯土を例 1 と同一の金型および同一の真空押出機を使用して、ハニカム成形体を作製した。このハニカム成形体を、乾燥後に電気炉中で窒素雰囲気下で室温から 1300℃ まで 200℃/h で昇温し、1300℃ で 10 時間保持した後、1750℃ まで 60℃/h で昇温し、1750℃ で 5 時間保持して熱処理してハニカム焼結体を得た。

【0035】得られたハニカム焼結体は例 1 と同様な形状であり、表面、内部ともにクラック等は観察されなかった。ハニカム焼結体の気孔率は 33%、平均細孔直径は 1.5  $\mu\text{m}$  であった。ハニカム焼結体を切断して走査型電子顕微鏡により観察したところ、セル壁表面から概ね垂直方向に内側に向かって多くの柱状結晶が析出していることが確かめられた。柱状結晶の中には長手方向の長さが 0.9 mm 以上あるものも観察された。

【0036】【例 5 (実施例)】平均粒子直径 25  $\mu\text{m}$  の金属ケイ素粒子 ( $\text{Si}$ : 98%) 100 部に対して、平均粒子直径 50  $\mu\text{m}$  のアルミナ (38%) - シリカ (60%) 系の中空粒子を 33.3 部配合して混合物とし、さらに該混合物 100% に外掛で、15% のメチルセルロース、1% のグリセリンおよび 15% のイオン交換水を加えてニーダーで充分混練して押出成形用坯土を作製した。

【0037】得られた押出成形用坯土を例 1 と同一の金型、真空押出機により押出成形しハニカム成形体とした。得られたハニカム成形体を乾燥した後に、電気炉中で窒素雰囲気下で室温から 1300℃ まで 200℃/h で昇温し、1300℃ で 10 時間保持した後、1750℃

℃ まで 60℃/h で昇温し、1750℃ で 5 時間保持して熱処理してハニカム焼結体を得た。

【0038】得られたハニカム焼結体は直径 50 mm、長さ 150 mm、セル壁厚さ 0.25 mm、セル数 200 セル/平方インチのハニカム形状を維持しており、表面、内部ともにクラック等は観察されなかった。この焼結体の気孔率は 58%、平均細孔直径は 8  $\mu\text{m}$  であった。

【0039】得られたハニカム焼結体について結晶相を同定したところ、窒化ケイ素にアルミナが固溶していることがわかった。このハニカム焼結体を切断して走査型電子顕微鏡により観察したところ、セル壁表面から概ね垂直方向に内側に向かって多くの柱状結晶が析出していることが確かめられた。柱状結晶の中には長手方向の長さが 0.7 mm 以上あるものも観察された。

【0040】

【発明の効果】本発明による窒化ケイ素質多孔体は、貫通孔の表面から概ね垂直方向に向けて多数の柱状結晶が析出している。通常、貫通孔をガスなどの流体が通過する流路とすることから、柱状結晶が析出することにより流体との接触面積を大きくした多孔体が得られる。

【0041】したがって本多孔体をフィルタとすると、濾過面積の大きいフィルタとして使用できる。また、本多孔体を触媒担体とすると、触媒担持量の多い触媒担体としても使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の窒化ケイ素質多孔体の模式図

【符号の説明】

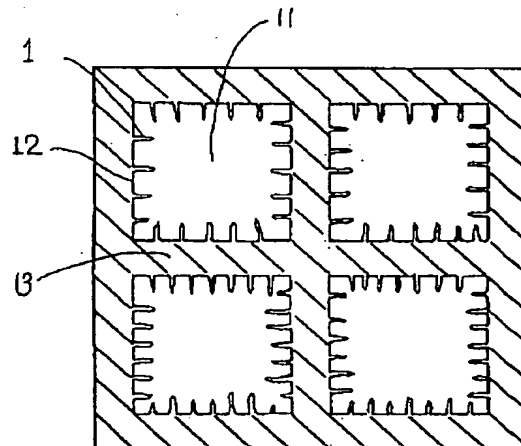
1 : 柱状結晶

11 : 貫通孔

12 : 貫通孔の表面

13 : 多孔質の壁

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BD03 CA01  
CB06  
4D048 AA14 BA12X BA12Y BA50X  
BA50Y BB02 BB12  
4G019 FA12  
4G069 AA01 AA08 BB11A BB11B  
BD05A BD05B BD06A BD06B  
CA03 CA18 DA06 EA19 FB67